



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06343718 A**(43) Date of publication of application: **20.12.94**

(51) Int. Cl.

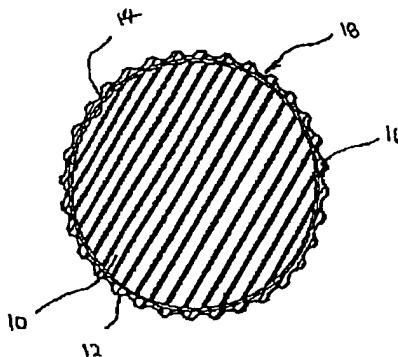
A63B 37/12
A63B 37/00(21) Application number: **06012239**(71) Applicant: **LISCO INC**(22) Date of filing: **11.01.94**(72) Inventor: **SULLIVAN MICHAEL J**(30) Priority: **01.06.93 US 93 70510**(54) **IMPROVED MULTILAYER GOLF BALL**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an increased distance without sacrificing competitiveness and durability by composing the inner cover layer of a higher carboxylic acid ionomer containing an α,β -unsaturated carboxylic acid in a specified proportion and the outer cover of a pliable ionomer with a low flexural modulus.

CONSTITUTION: An inner cover layer 14 containing a higher carboxylic acid ionomer which contains at least 16% by weight of an α,β -unsaturated carboxylic acid is formed on a globular core 10 and an outer cover layer 16 containing a relatively soft polymer resin selected from a group of thermoplastic elastomers of ionomer resin with a low flexural elastic modulus and a non-ionomer, is formed on the inner cover layer 14. The inner cover layer 14 is to contain a higher carboxylic acid ionomer resin which contains a copolymer of about 17-25% by weight of the α,β -unsaturated carboxylic acid, or the inner cover layer 14 is to contain lighter carboxylic acid ionomer resin which contains a copolymer of about 18.5-21.5% by weight of the α,β -unsaturated carboxylic acid.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-343718

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl.⁵

A 6 3 B 37/12

37/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願平6-12239

(22) 出願日

平成6年(1994)1月11日

(31) 優先権主張番号 08/070510

(32) 優先日 1993年6月1日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 592046828

リスコ、インコーポレイティド

アメリカ合衆国フロリダ州33634、タム

パ、ビー・オー・ボックス30101、スウィ

ート・エイ、ノース・フーヴァ・ブリヴァ

ード 5730番

(72) 発明者 マイクル、ジェイ、サリヴァン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01021、

チコピー、マールバラ・ストリート 58番

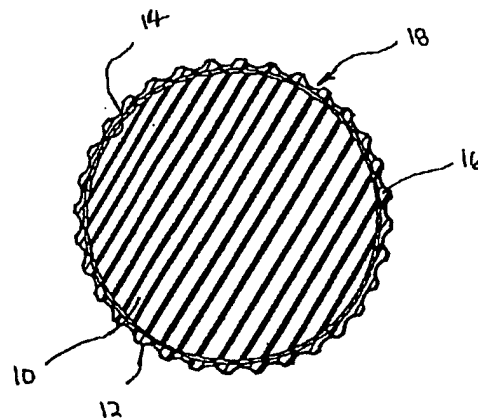
(74) 代理人 弁理士 真田 雄造 (外1名)

(54) 【発明の名称】 改良された多重層ゴルフボール

(57) 【要約】

【目的】 既知の多重層ゴルフボールと比較して、競技性または耐久性を犠牲にすることなく増大した距離を与える多重層ゴルフボールを提供する。

【構成】 球心と内側カバー層と外側カバー層とを含んで成る多重層ゴルフボールとする。内側カバー層は、充填剤例えばステアリン酸亜鉛を含んでいても含んでいなくてもよい高酸イオノマーまたはイオノマー混合物より成る。外側カバー層は軟らかく非常に低モジュラスのイオノマーまたはイオノマー混合物あるいは非イオノマー熱可塑性エラストマー例えばポリウレタン、ポリエステルまたはポリエステルアミドから成る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 球心と、

(ロ) 少なくとも16重量%の α 、 β -不飽和カルボン酸を含む高酸アイオノマーを含んで成り、前記球心上に成形された内側カバー層と、

(ハ) 低曲げ率のアイオノマー樹脂と非アイオノマーの熱可塑性エラストマーとから成る群から選んだ比較的軟らかいポリマー材料を含んで成り、前記内側カバー層上に成形された外側カバー層と、を含んで成るゴルフボール。

【請求項2】 内側カバー層が約17~25%の α 、 β -不飽和カルボン酸の共重合体を含む高酸アイオノマー樹脂を含んで成る、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項3】 内側カバー層が約18.5~21.5重量%の α 、 β -不飽和カルボン酸の共重合体を含む高酸アイオノマー樹脂を含んで成る、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項4】 内側カバー層が厚さ約0.100~0.010インチで、外側カバー層が厚さ約0.010~0.05インチであつて、そのゴルフボールが1.680インチまたはそれ以上の全体直径を持つ、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項5】 内側カバー層が厚さ約0.300インチで、外側カバー層が厚さ約0.375インチであつて、そのゴルフボールが1.680インチまたはそれ以上の全体直径を持つ、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項6】 外側層が、硬い高モジュラスアイオノマーと軟らかい低モジュラスアイオノマーとの混合物を含む低曲げ率アイオノマーを含んで成り、その高モジュラスアイオノマーが炭素原子2~8個を持つオレフィンと炭素原子3~8個を持つ不飽和モノカルボン酸との共重合体のナトリウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩またはリチウム塩であり、低モジュラスアイオノマーが炭素原子2~8個を持つオレフィンと、アクリル酸と、炭素原子1~21個を持つアクリル酸エステル類の不飽和モノマーとのターポリマーである、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項7】 外側層組成物が硬い高モジュラスアイオノマー樹脂90~10重量%と軟らかい低モジュラスアイオノマー樹脂約10~90重量%とを含む、請求項6に記載のゴルフボール。

【請求項8】 外側層組成物が硬い高モジュラスアイオノマー樹脂75~25重量%と軟らかい低モジュラスアイオノマー樹脂約25~75重量%とを含む、請求項6に記載のゴルフボール。

【請求項9】 非アイオノマー熱可塑性エラストマーがポリエステルポリウレタンである、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項10】 非アイオノマー熱可塑性エラストマーがポリエステルエラストマーである、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項11】 非アイオノマー熱可塑性エラストマーがポリエステルアミドである、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項12】 (イ) 球形球心と、

(ロ) 少なくとも16重量%の α 、 β -不飽和カルボン酸を含み、そして約15,000~70,000psiのモジュラスを持つ、前記球形球心上に成形されている内側カバー層と、

(ハ) (i) 炭素原子2~8個を持つオレフィンと炭素原子3~8個を持つ不飽和モノカルボン酸との共重合体のナトリウム塩または亜鉛塩と、(ii) 炭素原子2~8個を持つオレフィンとアクリル酸と炭素原子1~21個を持つアクリル酸エステル類の不飽和モノマーとのターポリマーのナトリウム塩または亜鉛塩との混合物を包含する、前記球形中間製品球上に成形され多重層ゴルフボールを形成する外側カバー層と、を包含し、その外側カバー層が約1,000~30,000psiの範囲のモジュラスを持つ多重層ゴルフボール。

【請求項13】 (イ) 球形球心と、

(ロ) 約17~25重量%の α 、 β -不飽和カルボン酸を含むアイオノマー樹脂を包含し、約15,000~70,000psiのモジュラスを持ち、前記球形球心上に成形されて球形中間製品球を形成する内側カバー層と、

(ハ) ポリエステルエラストマーとポリエステルポリウレタンとポリエステルアミドとから成る群から選んだ非アイオノマー熱可塑性樹脂を包含し、約1,000~30,000psiの範囲のモジュラスを持つ、前記球形中間製品球上に成形されて多重層ゴルフボールを形成する外側カバー層と、を包含する多重層ゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は、ゴルフボール、より特別には硬い内側層と比較的軟らかい外側層を持つ多重層カバーを包含する、改良されたゴルフボールに関する。その改良された多重層ゴルフボールは増大された距離と耐久性とを与えると同時に、軟らかいバラタゴムおよび先行技術のバラタゴム様のカバーに伴う“感触”(feel)およびスピン(spin)特性も示す。

【0002】

【発明の背景】 在来のゴルフボールカバーはバラタゴムまたはバラタゴムとエラストマーまたはプラスチック材料との混合物から構成されていた。在来のバラタゴムカバーは比較的軟らかく、柔軟性がある。インパクトに際して、軟らかいバラタゴムカバーは高いスピンをつくり出すクラブ表面に押しつけられる。その結果、経験のつんだゴルファーにドロー(draw)またはフェード(fade)をつくり出すために飛行中のボールを制御

するスピン、あるいはグリーン(green)との接触に際し、“接地”(bite)あるいは急激な停止をボ

ールに起させるバックスピン (backspin) を適用する技量を与える。その上、軟らかいバラタゴムカバーは低いハンドのプレーには軟らかい“感触”を与える。そのような競技性 (使用性、感触など) は小さいスウィング速度でのショートアイアン (short iron) のプレーには重要であり、比較的熟達したプレー者によって大切に活用されている。

【0003】バラタゴムの全ての有利性にも拘らず、バラタゴムカバーゴルフボールはもし打ち損うとたやすく切られ、そして/または損傷される。それ故バラタゴムまたはバラタゴム含有のカバー組成物で作られるゴルフボールは比較的短寿命である。

【0004】この否定的性質の結果として、バラタゴムおよびその合成代替物、trans-ポリブタジエンとtrans-ポリイソブレンはアイオノマー樹脂を包含する新しいカバー材料により特別に上等なカバー材料として本質的に置き換えられた。

【0005】アイオノマー樹脂は結合鎖間イオン結合を含有するポリマーである。その靱性と耐久性と飛行特性との結果として、商標“Surllyn™”の下にE. I. Dupont de Nemours & Companyにより、そしてより最近にはExxon Corporationにより商標“Escor™”および販売名“Iotek”の下に (米国特許第4, 911, 451号参照) 販売されている種々なアイオノマー樹脂が在来のバラタゴム (天然または合成のtrans-ポリイソブレン) より以上にゴルフボールカバー構成に上等な材料となつてきた。前記のように、より軟らかいバラタゴムカバーは、大きい競技特性を示すが、反復のプレーに要求される耐久性 (耐切損性、耐摩耗性、耐疲労性など) にかけている。

【0006】一般にアイオノマー樹脂はオレフィン例えばエチレンと、不飽和カルボン酸例えばアクリル酸、メタアクリル酸またはマレイン酸の金属塩とのイオン性共重合体である。金属イオン例えばナトリウムまたは亜鉛がその共重合体中の酸基のある部分を中和し、ゴルフボールカバー構成についてバラタゴム以上に増大された性質例えば耐久性などを示す熱可塑性エラストマーとするのに用いられている。しかし、増加した耐久性において得られる有利性の幾つかは競技性の低減により或程度にまで相殺される。それは、アイオノマー樹脂は非常に耐久性があるが、それをゴルフボールカバー構成物に利用する場合非常に硬く、それ故飛行中のボールを制御するのに必要なスピンを与えるに要する柔軟度にかけているからである。アイオノマー樹脂はバラタゴムより硬いからアイオノマー樹脂カバーはインパクトの際クラブ面にそれ程には押しつけられず、そのことによってスピンの生じ方が少ない。それに加えてより硬く、そしてより耐久性のあるアイオノマー樹脂はより軟らかいバラタゴム関連カバーに伴う“感触”にかけている。

【0007】その結果、現在、金属カチオンの型および量、分子量、基体樹脂の組成 (例えばエチレンとメタアクリル酸および/またはアクリル酸基の相対的含有量) および添加成分例えば強化剤などにより変化する広範囲の性質を持つ、DupontおよびExxon双方から入手できる50の商業級のアイオノマーがある一方、“硬い”アイオノマー樹脂により生み出される改良された耐衝撃性とキャリー (Carrying) 距離とだけでなく、“軟らかい”バラタゴムに前から付随し、より熟達したゴルファーにより所望されている競技性 (即ち、“スピン”“感触”など) も示すゴルフボールカバー組成物の開発のために多大な研究が続いている。

【0008】その結果、多くの2ピース (成形されたカバーつき固体弾性心即ち球心) ゴルフボールと3ピース (液体または固体心とその心まわりのエラストマー巻き物と成形されたカバー) ゴルフボールがこの必要性を処理するために本発明者およびその他により製造された。これらのボールの球心、カバーなどを作り出すのに用いられる異なる型の材料はボールの総括的特性を劇的に変える。その上、1つまたはそれ以上のアイオノマー樹脂を含有する多重層カバーも所望の総括的距離と競技性と耐久性とを持つゴルフボール製造のための試みに処方された。

【0009】この事は多重層ゴルフボールを公開している米国特許第4, 431, 193号で本発明の譲受人Spalding & Evenflo Companies, Inc. により提出された。この米国特許においては、多重層ゴルフボールは最初球状球心上に第1のカバーを成形し、それから第2の層を付加することにより製造される。第1層は硬い高曲げ率 (high flexural modulus) の樹脂質材料例えば1605型Surllyn™ (現在Surllyn™8940として) で構成される。1605型Surllyn™ (現在Surllyn™8940) は約51, 000 psiの曲げ率を持つナトリウムイオンベースの低酸 (メタアクリル酸15wt%かそれ以下) アイオノマー樹脂である。比較的軟らかい低曲げ率 (low flexural modulus) の樹脂質材料例えば1855型Surllyn™ (現在Surllyn™9020として) の外側層を内側カバー層を蔽つて成形する。1855型Surllyn™ (Surllyn™9020) は約14, 000 psiの曲げ率を持つ亜鉛イオンベース低酸 (メタアクリル酸10wt%) アイオノマー樹脂である。

【0010】前記第4, 431, 193号特許は第1層を構成する硬い、高曲げ率樹脂が球心の反発係数より以上の、反発係数での増大を与えることを教えている。反発係数での増大は全米ゴルフ協会 (U. S. G. A.) 規定により規定される様な、255 ft/sec. 最大初速度限度を得るかあるいは近づくのに役立つボールを

与える。比較的軟らかい低曲げ率の外側層は反発係数での増大は本質的には与えないが、バラタゴムカバーのゴルフボールの有利な“感触”と競技特性とを与える。しかし、不幸にして、前記第4, 431, 193号特許のボールは他の多くの既知の多重層ボール以上の改良された距離（即ち増大されたC. O. R. 値）と共に増大した競技特性を示しはするが、そのボールは、2ピース、単一カバー層ボールと比較した場合、小さい耐切損性と比較的短い距離とに悩まされている。これ等の望ましからぬ性質は前記第4, 431, 193号特許に従って製造されたボールを現在の水準によって受入れられなくしている。

【0011】本発明は、先行技術で見出された多重層ボールと比較した場合、増大した反発係数（即ち、増大した弾性またはキャリー距離）および/または耐久性と共に、改良された外側カバー層の柔軟性と耐久性とを与える新規の多重層ゴルフボール組成物をめざしている。それ自体、競技特性（即ち、“感触”、“クリック音（Click）”、“スピン”など）は減じない。

【0012】本発明のこれら並びに他の目的と特徴とは本発明の以下の要約と説明と図と請求事項とから明らかになるであろう。

【0013】

【発明の要約】本発明は改良された多重層ゴルフカバー組成物並びにその改良された組成物を用いて製造された多重層ゴルフボールとをめざしている。本発明の新規の多重層ゴルフボールカバーは高酸（酸16wt%以上）イオノマーまたはイオノマー混合物の第1即ち内側層と、比較的より軟らかい、低モジュラスイオノマー、イオノマー混合物あるいは他の非イオノマー熱可塑性エラストマー例えばポリウレタン、ポリエステルエラストマー例えばE. I. du Pont de Nemours & CompanyのHytrel™ポリエステルエラストマー、ポリエステルアミド例えばElf Atochem S. A. Pebax™ポリエステルアミドよりなる第2即ち外側層とを含む。好ましくは外側層は硬いおよび軟らかい低酸（即ち酸16wt%またはそれ以下）イオノマー混合物を含む。

【0014】最近開発された高酸ベースの内側層が既知の多重層カバーボール以上に弾性における実質的な増大を与えることが発見された。より軟らかい外側層は可成りの弾性を維持しながら望ましい“感触”と高いスピン速度とを与える。軟らかい外側層はインパクト中により多く変形し、クラブ面とカバーとの間の接触面を増加させ、それによりボールにより多くのスピンを与えることを可能にする。その結果、軟らかいカバーは改良された距離と耐久性と共に、バラタゴム様の感触と競技特性とを持つボールを与える。それ故、内側および外側カバー層の総合的組合せは増大した弾性〔改良されたトラベル（travel）距離〕と耐久性（即ち、耐切損性

など）を持ち、一方ボールの競技性を維持し、多くの場合、改良しているゴルフボールをもたらす。

【0015】高酸イオノマーまたはイオノマー混合物内側カバー層と、軟らかい、比較的lowモジュラスイオノマー、イオノマー混合物または他の非イオノマー熱可塑性エラストマー外側カバー層との組合せは、内側カバー層によって生ずる改善された弾性の故に、優れた総合的反発係数（即ち優れた弾性）を与える。弾性におけるある改良はまた外側カバー層によつても作りだされるが、外側カバー層は一般に、特に大きいロフトクラブを用いての低いスイング速度例えばハーフウェッジショット（half wedge shot）においてより望ましい感触と高いスピンを与える。

【0016】ゴルフボール性能に包含する2つの主要な性質は弾性と硬さとである。弾性は反発係数（C. O. R.）、2つの弾性球の直接衝突前の相対速度に対する衝突後の相対速度の比である恒数“e”によつて決定される。その結果反発係数（“e”）は0から1まで変り得て、1は弾性衝突に相当し、0は非弾性衝突に相当する。

【0017】弾性（C. O. R.）は、追加的要素例えばクラブヘッド速度、弾道角ならびにボール形状〔即ち、ディンプル（dimple）様式〕と共に、一般に打った時のボールの移行する距離を決定する。クラブ速度と弾道角とは製造者によつて容易には制御できない要素であるから、製造者間で関心ある要素は反発係数（C. O. R.）とボールの表面形状とである。

【0018】固体球心ボールでの反発係数（C. O. R.）は成形された球心とカバーとの組成の関数である。糸巻き球心を含むボール（即ち、液体または固体心と弾性ある巻きものとカバー）においては、反発係数は心とカバーとの組成のみならずエラストマー巻きものの組成と引張りとの関数である。球心とカバーとは両方が反発係数に関与するが、本発明はカバー組成物により影響される増大された反発係数（および、従ってトラベル距離）をめざしている。

【0019】これに関して、ゴルフボールの反発係数は一般にボールを与えられた速度で固い面に発射し、そしてそのボールの往きと帰りの速度を電子工学的に測定することにより測定する。前記のように反発係数は帰り速度対往き速度の比である。反発係数は全米ゴルフ協会（U. S. G. A.）により規制されている規格内にボールがある様に全ての市販ゴルフボールで注意深く制御されなければならない。この線に沿って、U. S. G. A. 標準は“規定”ボールは255ft/secを越える初期速度（即ち、クラブを離れる速度）を持つことはできないと指示している。ボールの反発係数はボールの初期速度に関係しているから、初期速度に関するU. S. G. A. 限度に近接して近づくのに充分に高い反発係数を持ち、一方増大した競技性（即ち、スピンなど）

を生じさせるに充分な軟らかさを持つボールを製造するのが非常に望ましい。

【0020】ボールの硬さはゴルフボールの性能に關与する第2の主要な性質である。ボールの硬さは打撃の際のボールの競技性および生ずる音即ち“クリック音”に影響し得る。硬さはボールの直径の向う側に適用される種々な負荷条件の下でのボールの変形（即ち圧縮）により、（即ち圧縮値が低ければ低い程その材料は硬い）測定される。米国特許第4,674,751号で示されているごとく、より軟らかいカバーは熟達したゴルファーに対し適当なスピンを与えることを可能にさせる。これはより軟らかいカバーは“より硬い”アイオノマー樹脂カバーを持つボールより充分に多くインパクトに際して変形するからである。その結果として、よりよいプレイヤーはボールにフェード、ドロまたはバックスピンを与えることができ、それにより競技性を増大させることができる。そのような性質は種々なスピンスピード試験例えば以下で実施例中に記載の“9番アイアン”スピンスピード試験により決定してもよい。

【0021】従って、本発明は球心（好ましくは固体球心）のまわりに各層を成形して多重層カバーを作り出す際に、悪く影響することなく増大した距離（即ち、弾性）を示し、多くの場合ボールの競技性（硬さ／軟らかさ）および／または耐久性（即ち、耐切損性、耐疲労性など）特性を改良したゴルフボールを製造する改良された多重層カバーを目指している。

【0022】本発明のこれらおよび他の目的と特徴とは以下の詳細な説明から明らかであろう。

【0023】

【詳細な説明】本発明は改良された多重層ゴルフボール、特に固体球心10上の多重層カバー12を包含するゴルフボールとそれを製造する方法とに関する。

【0024】多重層カバー12は2つの層、第1、即ち内側層14と第2、即ち外側層16とを包含する。内側層14は高酸（即ち酸16wt%以上）アイオノマー樹脂または高酸アイオノマー混合物より成る。好ましくは内側層は異なった金属カチオンにより種々な程度にまで中和された2つまたはそれ以上の高酸（即ち酸少くとも16wt%）アイオノマー樹脂の混合物より成る。その内側カバー層はステアリン酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛）または他の脂肪酸金属塩を含んでいても含んでいなくてもよい。ステアリン酸金属塩または他の脂肪酸金属塩の目的は仕上りゴルフボールの総合的性能に影響することなく製造費用を低下することにある。

【0025】内側層組成物は高酸アイオノマー例えば商標“Surlyn™”の下にE. I. DuPont de Nemours & Companyおよび商標“Escor™”あるいは商品名“Iotek”の下にExxon Corporationにより最近開発されたものあるいはその混合物を含む。ここで内側層として用

いてもよい組成物の例は共に文献でここに組入れられている。同時係属の1991年10月15日出願米国特許出願番号第07/776,803号および1992年6月19日出願米国特許出願番号第07/901,660号に詳細に説明されている。勿論内側層高酸アイオノマー組成物は、どう言う方法でも、前記同時係属出願の中に説明されている組成物に限定されない。例えば、本発明の譲受人であるSpalding & Evenflo Companies, Inc. により最近開発され、1992年6月19日出願され、米国特許出願番号第07/901,680号で公開され、ここで文献で組入れられている高酸アイオノマー樹脂もまた本発明で用いられる多重層カバーの内側層の製造に用いてもよい。

【0026】主題発明の内側層を作るのに用いるのに適当であつてもよい高酸アイオノマーは炭素原子約2~8個をもつオレフィンと炭素原子約3~8個をもつ不飽和モノカルボン酸との反応生成物の金属、即ちナトリウム、亜鉛、マグネシウムなどの塩であるイオン性共重合体である。好ましくはアイオノマー樹脂はエチレンとアクリル酸またはメタアクリル酸の共重合体である。ある条件においては、追加的コモノマー例えばアクリル酸エステル（即ち、アクリル酸isobutylまたはn-butylなど）も含まれていて、より軟らかいターポリマーをつくることができる。共重合体のカルボン酸基は金属イオンにより部分的に（即ち約10~75%、好ましくは30~70%）中和されている。本発明の内側層カバーに含まれていてもよい各高酸アイオノマー樹脂はカルボン酸を約16wt%以上、好ましくは約17~25wt%、より好ましくは約18.5~21.5wt%含有している。

【0027】内側層カバー組成物は好ましくは高酸アイオノマー樹脂を含み、本特許の範囲は前記のパラメーター内にある全ての既知高酸アイオノマー樹脂を含むが、これら高酸アイオノマー樹脂の比較的限定された数のものだけが最近市場で入手できるだけであつた。

【0028】商品名“Escor™”及び（又は）“Iotek”の下にExxonから入手できる高酸アイオノマー樹脂は商標“Surlyn™”の下に入手できる高酸アイオノマー樹脂と幾らか似ている。しかし、Escor™/Iotekアイオノマー樹脂はポリ（エチレン-アクリル酸）のナトリウム塩または亜鉛塩であり“Surlyn™”はポリ（エチレン-メタアクリル酸）の亜鉛塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩などであるから、性質に明確な差異が存在する。

【0029】本発明に従っての使用が適当であることが見出された高級メタアクリル酸ベースのアイオノマーの例にはSurlyn™AD-8422（ナトリウムカチオン）、Surlyn™8162（亜鉛カチオン）、Surlyn™SEP-503-1（亜鉛カチオン）およびSurlyn™SEP-503-2（マグネシウムカチ

オン)が含まれる。DuPontに従えばこれらのイオノマーの全てがメタアクリル酸約18.5~21.5wt%を含有する。

【0030】更に特にSurllynTMAD-8422はメルトフローインデックスの差異に基き、数多くの異なった品等(即ち、AD-8422-2, AD-8422-3, AD-8422-5など)で最近市場でDuPo*

*ntから入手できる。DuPontに従えばSurllynTMAD-8422は、全ての低酸級の中の最も堅い、最も硬い品等SurllynTM8920(米国特許第4,884,814号で“硬い”イオノマーとされた)と比較した場合の一般性状を示す。

【0031】

【表1】

	低 酸 (酸15wt%)	高 酸 (酸>20wt%)	
	SURLYN TM	SURLYN TM	SURLYN TM
	<u>8920</u>	<u>8422-2</u>	<u>8422-3</u>
<u>イオノマー</u>			
カチオン	Na	Na	Na
メルトフローインデックス	1. 2	2. 8	1. 0
ナトリウムwt%	2. 3	1. 9	2. 4
基材樹脂MI	60	60	60
MP ¹ , °C	88	86	85
FP ¹ , °C	47	48. 5	45
<u>圧縮成形²</u>			
破壊引張り強さ			
psi	4350	4190	5330
降伏, psi	2880	3670	3590
伸び, %	315	263	289
曲げ率			
K psi	53. 2	76. 4	88. 3
Shore D硬度	66	67	68

¹ DSC第2加熱(second heat) 熱速度10°C/min

² 試料, 150°Cで圧縮成形, 60°Cで24時間なまし。
8422-2, -3は成形前190°Cで均一化する。

【0032】SurllynTM8920をSurllynTM8422-2およびSurllynTM422-3と比較すると、高酸SurllynTM8422-2と8422-3イオノマーはより高い引張り降伏とより低い伸びとやや高いショアD硬度と非常に高い曲げ率とを持つことが注目される。SurllynTM8920は15wt%のメタアクリル酸を含有し、ナトリウムで59%中和されている。

【0033】更に、SurllynTMSEP-503-1※

※(亜鉛カチオン)とSurllynTMSEP-503-2(マグネシウムカチオン)とはSurllynTMAD8422高酸イオノマーの高酸亜鉛変形物とマグネシウム変形物である。SurllynTMAD8422高酸イオノマーと比較すると、SurllynTMSEP-503-1とSEP-503-2イオノマーとは次のように示すことができる。

【0034】

【表2】

Surllyn TM イオノマー	イオン	メルトフローインデックス	中和%
AD 8422-3	Na	1.0	45
SEP 503-1	Zn	0.8	38
SEP 503-2	Mg	1.8	43

【0035】更にまた、SurlynTM8162は30～70%が中和されている約20wt%（即ち18.5～21.5wt%）メタアクリル酸共重合体を含有する亜鉛カチオンアイオノマー樹脂である。SurlynTM8162は最近DuPontから市場で入手できる。

【0036】本発明での使用に適している高酸アクリル酸ベースイオノマーの例にはExxonにより製造されているEscorTMあるいはIotek高酸エチレンアクリル酸イオノマーが含まれる。これに関して、Esc*

*orTMまたはIotek959はナトリウムイオン中和エチレンアクリル酸共重合体である。Exxonによれば、Iotek956と960とはそれぞれ、酸基の約30～70%がナトリウムイオンと亜鉛イオンとで中和されている約19.0～21.0wt%のアクリル酸を含有する。これら高酸アクリル酸ベースのイオノマーの物理的性状は次の如くである。

【0037】

【表3】

性 状	ESCORT TM (IOTEK)959	ESCORT TM (IOTEK)960
メルトフローインデックス g/10min	2.0	1.8
カチオン	ナトリウム	亜鉛
融点	172	174
ビカー軟化点, °F	130	131
引張り、破断点psi	4600	3500
伸び破断点%	325	430
硬度, Shore D	66	57
曲げ率, psi	66,000	27,000

【0038】更に、幾つかの異なった型の金属カチオン例えばマグネシウムカチオンとリチウムカチオンとカリウムカチオンとカルシウムカチオンとニッケルカチオンにより種々な程度に中和されている数多くの新規の高酸イオノマーの、本発明者による開発の結果、ナトリウム、亜鉛およびマグネシウム高酸イオノマーまたはイオノマー混合物のほかに幾つかの新規の高酸イオノマーおよび/または高酸イオノマー混合物が現在ゴルフボールカバー製造のために入手できる。これら新規のカチオン中和高酸イオノマー混合物は加工の間に起る相乗作用のため増大した硬度と弾性を示す内側カバー層組成物をつくり出すことが発見された。その結果、最近製造される金属カチオン中和高酸イオノマー樹脂を混合して、現在商業的に入手できる低酸イオノマー内側カバー組成物よりも高いC、O、Sを持つ多重層ゴルフボール用の実質的により硬い内側カバー層をつくることのできる。

【0039】より特別には、幾つかの新規の金属カチオン中和高酸イオノマー樹脂が本発明者により、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸との高酸共重合体を広範囲の異なる金属カチオン塩で、種々な程度に中和することにより製造された。この発見はここに文献で組入れられている米国特許出願番号第901,680号の主題事項である。数多くの新規の金属カチオン中和高酸イオノマー樹脂が高酸共重合体（即ち、酸を16wt%以上、好ましくは約17～25%、更に好ましくは約20wt%を含有する共重合体）を、その共重合体を、所望の程度（即ち、約10～90%）にイオン化または中和することのできる金属カチオン塩と反応させることにより得られることが見出された。

【0040】基材共重合体は16wt%より多い α 、 β -不飽和カルボン酸と α -オレフィンとからつくられる。場合によっては、柔軟化コポリマーを共重合体中に含めることができる。一般に、 α -オレフィンは炭素原子2～10個を持ち、好ましくはエチレンであり、不飽和カルボン酸は炭素原子3～8個をもつカルボン酸である。そのような酸の例にはアクリル酸とメタアクリル酸とエタアクリル酸とクロロアクリル酸とクロトン酸とマレイン酸とフマル酸とイタコン酸とが含まれ、アクリル酸が好ましい。

【0041】本発明中に、場合によっては含むことができる。柔軟化コポリマーは、炭素原子2～10個を持つ脂肪族カルボン酸のビニルエステルと、アルキル基が炭素原子1～10個を含有するビニルエーテルとアルキル基が炭素原子1～10個を含有するアルキルアクリレートまたはメタアクリレートとから成る群から選択してもよい。適当な柔軟化コポリマーには酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸ブチルなどが含まれる。

【0042】その結果、本発明に包含される高酸イオノマーの製造に用いられるのに適当な数多くの共重合体の例にはエチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタアクリル酸共重合体、エチレン/イタコン酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/メタアクリル酸/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸/ビニルアルコール共重合体などの高酸具体物が、これらに限定されないが、含まれる。基材共重合体は概括的には不飽和カルボン酸16wt%以上とエチレン約30～83wt%と柔軟化コポリマー0～約40wt%とを含有

する。好ましくは共重合体は不飽和カルボン酸約20wt%とエチレン約80wt%とを含有する。最も好ましくは、アクリル酸約20%を含有し、残りはエチレンである。

【0043】この線に沿って、前記の基準を満たす好ましい高酸ベース共重合体の例は名称“Primacor”の下にThe Dow Chemical Com*

* pany, Midland, Michiganから商業的に入手できる一連のエチレン-アクリル酸共重合体である。これら高酸ベースの共重合体は以下の表4に示す典型的性状を示す。

【0044】

【表4】

エチレン-アクリル酸共重合体の典型的性状							
品等	酸(%)	密度 g/cc	メルトフロー インデックス g/10min	引張り 降伏強さ (psi)	曲げ率 (psi)	ビカー 軟化点 (℃)	SHORE D 硬度
ASTM		D-792	D-1238	D-638	D-790	D-1525	D-2240
5980	20.0	0.958	300.0	-	4800	43	50
5990	20.0	0.955	1300.0	650	2600	40	42
5990	20.0	0.955	1300.0	650	3200	40	42
5981	20.0	0.960	300.0	900	3200	46	48
5981	20.0	0.960	300.0	900	3200	46	48
5983	20.0	0.958	500.0	850	3100	44	45
5991	20.0	0.953	2600.0	635	2600	38	40

¹メルトフローインデックス値はASTM D-1238に従い190℃で得た。

【0045】エチレン-アクリル酸共重合体のPrimacor 5981級の高分子量のため、この共重合体は本発明に用いるより好ましい品等である。

【0046】本発明に用いる金属カチオン塩は高酸共重合体のカルボン酸基を種々な程度に中和できる金属カチオンを与える塩である。これらにはリチウムとカルシウムと亜鉛とナトリウムとカリウムとニッケルとマグネシウムとマンガンとの酢酸塩、酸化物または水酸化物が含まれる。

【0047】そのようなリチウムイオン源の例は水酸化リチウム1水和物と水酸化リチウムと酸化リチウムと酢酸リチウムとである。カルシウム源には水酸化カルシウムと酢酸カルシウムと酸化カルシウムとが含まれる。適当な亜鉛イオン源は酢酸亜鉛2水和物と、酢酸亜鉛と、酸化亜鉛と酢酸との混合物とである。ナトリウムイオン源の例は水酸化ナトリウムと酢酸ナトリウムとである。カリウムイオン源には水酸化カリウムと酢酸カリウムとが含まれる。ニッケルイオン源は酢酸ニッケルと酸化ニッケルと水酸化ニッケルである。マグネシウム源には酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムが含まれる。マンガン源には酢酸マンガンと酸化マンガンとが含まれる。

【0048】新規の金属カチオン中和高酸アイオノマー樹脂は高酸ベース共重合体と種々な量の金属カチオン塩とを、その共重合体の結晶融点(crystalline emulging point)以上、例えば約200

～500°F、好ましくは約250～350°F、約10～10,000psiの圧力で高剪断条件の下に反応させることにより製造される。他の周知の混合技術を用いてもよい。新規の金属カチオン中和高酸ベースアイオノマー樹脂を製造するのに用いられる金属カチオン塩量はその高酸共重合体中のカルボン酸基の所望の百分率を中和するのに十分な金属カチオン量を与える量である。中和の程度は一般に約10～90%である。

【0049】表5中および更に特定的には米国特許出願番号第901,680号中の実施例1中で示すように、金属カチオン中和高酸アイオノマーの多くの新規の型は前記の製法で得ることができる。これらにはマンガンカチオンとリチウムカチオンとカリウムカチオンとカルシウムカチオンとニッケルカチオンとで種々な程度に中和された新規の高酸アイオノマー樹脂が含まれる。それに加えて、高酸エチレン/アクリル酸共重合体を本発明の基材共重合体成分として用い、この成分を、続いてカチオン例えばナトリウムとカリウムとリチウムと亜鉛とマグネシウムとマンガンとカルシウムとニッケルで中和したアクリル酸ベースの高酸アイオノマー樹脂を製造する金属カチオン塩で種々な程度に中和すると、幾つかの新規のカチオン中和アクリル酸ベース高酸アイオノマー樹脂が製造される。

【0050】

【表5】

処方番号	カチオン塩wt%	中和wt%	メルトフローインデックス	C. O. R.	SHORE D硬度
1 (NaOH)	6.98	67.5	0.9	.804	71
2 (NaOH)	5.66	54.0	2.4	.808	73
3 (NaOH)	3.84	35.9	12.2	.812	69
4 (NaOH)	2.91	27.0	17.5	.812	(もろい)
5 (MnAc)	19.6	71.7	7.5	.809	73
6 (MnAc)	23.1	88.3	3.5	.814	77
7 (MnAc)	15.3	53.0	7.5	.810	72
8 (MnAc)	26.5	106	0.7	.813	(もろい)
9 (LiOH)	4.54	71.3	0.6	.810	74
10 (LiOH)	3.38	52.5	4.2	.818	72
11 (LiOH)	2.34	35.9	18.6	.815	72
12 (KOH)	5.30	36.0	19.3	Broke	70
13 (KOH)	8.26	57.9	7.18	.804	70
14 (KOH)	10.7	77.0	4.3	.801	67
15 (ZnAc)	17.9	71.5	0.2	.806	71
16 (ZnAc)	13.9	53.0	0.9	.797	69
17 (ZnAc)	9.91	36.1	3.4	.793	67
18 (MgAc)	17.4	70.7	2.8	.814	74
19 (MgAc)	20.6	87.1	1.5	.815	76
20 (MgAc)	13.8	53.8	4.1	.814	74
21 (CaAc)	13.2	69.2	1.1	.813	74
22 (CaAc)	7.12	34.9	10.1	.808	70

対照: Ioteks 8000/7030の50/50混合物 C. O. R. = .810/65 Shore D硬度
 DuPont 高酸SurllynTM 8422 (Na) C. O. R. = .811/70 Shore D硬度
 DuPont 高酸SurllynTM 8162 (Zn) C. O. R. = .807/65 Shore D硬度
 Exxon 高酸Iotek EX-960 (Zn) C. O. R. = .796/65 Shore D硬度

23 (MgO)	2.91	53.5	2.5	.813	
24 (MgO)	3.85	71.5	2.8	.808	
25 (MgO)	4.76	89.3	1.1	.809	
26 (MgO)	1.96	35.7	7.5	.815	

処方 23-26の対照は50/50 Iotek 8000/7030
 C. O. R. = .814, 処方 26 C. O. R. はそれ故対照に正規化した。

27 (NiAc)	13.04	61.1	0.2	.802	71
28 (NiAc)	10.71	48.9	0.5	.799	72
29 (NiAc)	8.26	36.7	1.8	.796	69
30 (NiAc)	5.66	24.4	7.5	.786	64

処方番号 27-30に対する対照は50/50 Iotek 8000/7030, C. O. R. = .807である。

【0051】同じカチオン中和アイオノマー樹脂の低酸変形物と比較すると、新規の金属カチオン中和高酸アイオノマー樹脂は増大した硬度とモジュラスと弾性特性とを示す。これらはゴルフボール製造分野を含む多くの熱可塑性樹脂分野において特に望ましい性質である。

【0052】多重層ゴルフボールの内側層の構成に用いる場合、新規のアクリル酸ベースの高酸アイオノマーは、より軟らかい低酸アイオノマーカバーのボール例えば米国

特許第4, 884, 814号および第4, 911, 451号に公開されている低酸アイオノマーを用いて製造したボールの有利な性質（即ち、耐久性、クリック音、感触など）を維持しながら、以前に得られた以上に硬度範囲を拡げることを見出した。

【0053】更に、幾つかの異なる型の金属カチオン例えばマンガンカチオンとリチウムカチオンとカルシウムカチオンとニッケルカチオンによつて種々な程度に中和

されている、多くの新規のアクリル酸ベース高酸アイオノマー樹脂の開発の結果として、今は幾つかの新規のアイオノマーまたはアイオノマー混合物が、多重層ゴルフボールの内側カバー層製造のため入手できる。これらの高酸アイオノマー樹脂を用いることにより、より高いC. O. R. を持つ、従ってより長い距離をもつより堅く、堅い内側カバー層を得ることができる。

【0054】更に好ましく、前記の高酸アイオノマーの2つまたはそれ以上、特にナトリウムおよび亜鉛高酸アイオノマーを加工して多重層ゴルフボールのカバー（即ち、ここで言う内側カバー層）を製造すると、得られるゴルフボールは、ボールの増大した反発係数値によつて低酸アイオノマー樹脂カバーを用いて製造した既知の多重層ゴルフボールより以上に移動する。

【0055】例えば米国特許第4,650,193号で教える多重層ゴルフボールはその内側カバー層中に高酸アイオノマー樹脂を組み込んでいない。実施例で以下述べるように、第4,650,193号特許で教えている内側層（即ち、実施例における内側層組成物“D”）をもつゴルフボールの反発係数は残りの組成物の反発係数より実質的に低い。加えるに第4,650,193号特許で公開されている多重層ボールは、本発明と比較して耐久性において実質的に劣りしている。

【0056】本発明の多重層カバーの外側層16に関しては、外側層は高酸アイオノマーベースの内側層より比較的軟らかい。その軟らかさはバラタゴムまたはバラタゴム混合ボールに典型的に付随する感触と競技特性を与える。外側層は相対的に軟らかく、低モジュラス（約1,000~10,000psi）で低酸（酸16wt%以下）のアイオノマー、アイオノマー混合物または非アイオノマー熱可塑性エラストマー例えばポリウレタン、ポリエステルエラストマー例えば商標HytrelTMの下にDuPontにより市販されているもの、あるいはポリエステルアミド例えば商標PebaxTMの下にElf Atocem S. A. により市販されているもの、これらに限定されないが、から成っている。外側層はかなり薄い（即ち、厚さ約0.010~0.050in、より望ましくは1.680inボールについて厚さ0.03in）が、費用を最小にする一方で、所望の競技特性を達成するのに十分に厚い。

【0057】好ましくは、外側層は硬いおよび軟らかい（低酸）アイオノマー樹脂例えば共にここで文献に組入れられている米国特許第4,884,814号および第5,120,791号に記載されているものの混合物を含む。特別には外側層を成形するのに用いられる望ましい材料は基材アイオノマー混合物を形成するため高モジュラス（硬）アイオノマーと低モジュラス（軟）アイオノマーとの混合物を含んでいる。ここでの高モジュラスアイオノマーとはASTM法D-790に従って測定して約15,000~70,000psiであるものである。硬

度はASTM法D-2240に従って測定してショアーD尺度で少くとも50と定義されてもよい。

【0058】外側層混合物中での使用に適当な低モジュラスアイオノマーはショアーD尺度で硬度約20~40と共に、約1,000~10,000psiの曲げ率を持っている。

【0059】外側カバー層組成物硬/軟混合物を製造するのに用いられる硬いアイオノマー樹脂は炭素原子2~8個を持つオレフィンと炭素原子3~8個を持つ不飽和モノカルボン酸との反応生成物のナトリウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩またはリチウム塩であるイオン性共重合体を含む。その共重合体のカルボン酸基は全部または部分的に（即ち、約15~75%）中和されていてもよい。

【0060】硬いアイオノマー樹脂は多分エチレンと、アクリル酸および/またはメタアクリル酸何れかとの共重合体であり、エチレンとアクリル酸との共重合体が最も好ましい。硬いアイオノマー樹脂の2つまたはそれ以上を、得られるゴルフボールの所望の性状をつくりだすために外側カバー層組成物中に混合してもよい。

【0061】前に議論したように、名称EscorTMの下に導入され名称“Iotek”の下に販売されている硬いアイオノマー樹脂は商標SurlynTMの下に販売されている硬いアイオノマー樹脂とは幾らか似ている。しかし“Iotek”アイオノマー樹脂はポリ（エチレン-アクリル酸）のナトリウム塩または亜鉛塩であり、SurlynTM樹脂はポリ（エチレン-メタアクリル酸）の亜鉛塩またはナトリウム塩であるから性状において幾つかの明白な差異が存在する。以下に説明するデータ中により特別に示されているように、硬い“Iotek”樹脂（即ちアクリル酸ベースの硬いアイオノマー樹脂）が本発明での使用のための外側層混合物処方に用いるのにより好ましい硬い樹脂である。加えるに、“Iotek”とSurlynTM硬アイオノマー樹脂並びに他の利用できるアイオノマー樹脂の種々な混合物も同じ方法で本発明に用いてもよい。

【0062】外側カバー混合物の処方において本発明で用いてもよい、商業的に入手できる硬アイオノマー樹脂の例には商標SurlynTM8940の下に販売されている硬いナトリウムイオン性共重合体と商標SurlynTM9910の下に販売されている硬い亜鉛イオン性共重合体を包含している。SurlynTM8940はエチレンとメタアクリル酸との共重合体で、約15wt%の酸の約29%がナトリウムで中和されている。この樹脂は平均のメルトフローインデックス約2.8である。SurlynTM9910は、酸の約58%が亜鉛イオンで中和されている、約15wt%の酸をもつエチレンとメタアクリル酸との共重合体である。SurlynTM9910の平均メルトフローインデックスは約0.7である。SurlynTM9910と8940との典型的性状

を表6で以下述べる。
【0063】

* 【表6】

*

本発明の外側層混合物中の使用に適當な市場で
入手できる硬SurllynTM樹脂の典型的性状

	ASTM D	8940	9910	8920	8528	9970	9730
カチオン型		ナトリウム	亜鉛	ナトリウム	ナトリウム	亜鉛	亜鉛
メルトフローインデックス g/10min	D-1238	2.8	0.7	0.9	1.3	14.0	1.6
密度 g/cm ³	D-792	0.95	0.97	0.95	0.94	0.95	0.95
硬度, Shore D	D-2240	66	64	66	60	62	63
引張り強度 (Kpsi), MPa	D-638	(4.8) 33.1	(3.6) 24.8	(5.4) 37.2	(4.2) 29.0	(3.2) 22.0	(4.1) 28.0
伸び, %	D-638	470	290	350	450	460	460
曲げ率 (Kpsi), MPa	D-790	(51) 350	(48) 330	(55) 380	(32) 220	(28) 190	(30) 210
テンサイルインパクト (Tensile Impact) (23°C) KJ/m ² (ft.-lbs./in ²)	D-1822S	0120 (485)	1020 (485)	865 (410)	1160 (550)	760 (360)	1240 (590)
ビカー温度, °C	D-1525	63	62	58	73	61	73

【0064】Exxon Corporationによ
り商標“Iotek”の下に販売されている本外側カバ
ー組成物中での使用に適當な、より関連あるアクリル酸
ベース硬アイオノマー樹脂の例にはIotek4000
とIotek4010とIotek8000とIote

30 k8020とIotek8030と包含される。外側層
カバー組成物処方するのに用いるのに適しているこれら
および他のIotekの典型的性状を表7に述べる。

【0065】

【表7】

Iotek イオノマーの典型的性状

性状	ASTM法	単位	4000	4010	8000	8020	8030
カチオン型			亜鉛	亜鉛	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム
メルトフローインデックス	D-1238	g/10min.	2.5	1.5	0.8	1.6	2.8
密度	D-1505	kg/m ³	963	963	954	960	960
融点	D-3417	℃	90	90	90	87.5	87.5
結晶化点	D-3417	℃	62	64	56	53	55
ビカー軟化点	D-1525	℃	62	63	61	64	67
アクリル酸重量%			16		11		
カチオン中和率%			30		40		
性状	ASTM法	単位	4000	4010	8000	8020	8030
(圧縮成形、厚さ3mm)							
破断点での引張り	D-638	MPa	24	26	36	31.5	28
降伏点	D-638	MPa	ナシ	ナシ	21	21	23
破断点での伸び	D-638	%	395	420	350	410	395
1%セカント係数	D-638	MPa	160	160	300	350	390
Shore硬度D	D-2240	—	55	55	61	58	59
フィルム性状 (50ミク ロンフィルム、プロ アプレシオ2.2:1)			4000	4010	8000	8020	8030
破断点での引張り MD	D-882	MPa	41	39	42	52	47.4
TD	D-882	MPa	37	38	38	38	40.5
降伏点 MD	D-882	MPa	15	17	17	23	21.6
TD	D-882	MPa	14	15	15	21	20.7
破断点での伸び MD	D-882	%	310	270	260	295	305
TD	D-882	%	360	340	280	340	345
1%セカント係数 MD	D-882	MPa	210	215	390	380	380
TD	D-882	MPa	200	225	380	350	345
ゲーツ落下衝撃	D-1709	g/ミクロン	12.4	12.5	20.3		
性状	ASTM法	単位	7010	7020	7030		
カチオン型			亜鉛	亜鉛	亜鉛		
メルトフローインデックス	D-1238	g/10min.	0.8	1.5	2.5		
密度	D-1505	kg/m ³	960	960	960		
融点	D-3417	℃	90	90	90		
結晶化点	D-3417	℃	—	—	—		
ビカー軟化点	D-1525	℃	60	63	62.5		
アクリル酸重量%			—	—	—		
カチオン中和率%			—	—	—		
性状	ASTM法	単位	7010	7020	7030		
(圧縮成形、厚さ3mm)							
破断点での引張り	D-638	MPa	38	38	38		
降伏点	D-638	MPa	ナシ	ナシ	ナシ		
破断点での伸び	D-638	%	500	420	395		
1%セカント係数	D-638	MPa	—	—	—		
Shore硬度D	D-2240	—	57	55	55		

【0066】軟らかいイオノマーは比較的、外側カバ一組成物の硬／軟混合物を処方するのに用いられる。これらのイオノマーにはアクリル酸ベースの軟らかいイオノマーが含まれる。それらは一般に、炭素原子2～8個をもつオレフィンとアクリル酸と炭素原子1～21個をもつアクリル酸エステル類の不飽和モノマーとのターポリマーのナトリウム塩または亜鉛塩を包含することで特徴づけられる。その軟らかいイオノマーは、好ましくは、アクリル酸エステル類の不飽和モノマー中のアクリル酸ベースポリマーからつくられた亜鉛ベースのイオノマーである。軟（低モジュラス）イオノマーはショアーD尺度で測って硬度約20～40と、ASTM法D-790に従って測って曲げ率約1,000～10,000

をもつ。

【0067】名称“Iotek”の下にExxon Corporationにより開発された幾つかのエチレンアクリル酸ベースの軟アイオノマー樹脂（実験的には中和とメルトフローインデックスとにおける差異によりLDX195とLDX196とLDX218とLDX219とされている）は既知の硬イオノマー例えば外側カバ一をつくるため前記したものと組合わせてもよい。その組合わせは、同じまたはより軟らかい硬度、より高いメルトフローインデックス（それは改良、より効果的な成形、即ちより少ない割物に相応する）でより高いC. O. R. 並により低い総合的原材料費と改良された収率との結果、他の既知の硬—軟イオノマー混合物により製

造された多重層ボールの外側層と比較して有意の費用節約をもたしている。

【0068】名称 Iotek 7520 の下に Exxon から販売される筈の樹脂の正確な化学組成は Exxon により秘密で専有の情報であるとみなされているが、E*

* Exxon の実験的製品データシートには Exxon で開発されたエチレンアクリル酸亜鉛イオノマーの次の物理的性状が掲げられている。

【0069】

【表8】

Iotek 7520の物理的性状

性状	ASTM法	単位	典型的値
メルトフローインデックス	D-1238	g/10min.	2
密度	D-1505	kg/m ³	0.962
カチオン			亜鉛
融点	D-3417	℃	66
結晶化点	D-3417	℃	49
ヒカー軟化点	D-1525	℃	42

板性状(厚さ2mm圧縮成形板)

破断点での引張り	D-638	MPa	10
降伏点	D-638	MPa	ナシ
破断点での伸び	D-638	%	760
1%セカント係数	D-638	MPa	22
Shore D硬度	D-2240		32
曲げ率	D-790	MPa	26
Zwick反発	ISO 4862	%	52
DeMattia耐屈曲性	D-430	サイクル	>5000

【0070】更に加えて、発明者により収集された試験データは、Iotek 7520 はショアーD硬度約32 30 ~36 (ASTM D-2240による)とメルトフローインデックス3±0.5g/10min (190℃にて、ASTM D-1288による)と曲げ率約2500~3500psi (ASTM D-790による)とを持つことが示されている。更に熱分解質量分光測定による独立試験所による試験は、Iotek 7520樹脂は一般に、エチレンとアクリル酸とアクリル酸メチルとのターポリマーの亜鉛塩であることが示されている。

【0071】更に、本発明者は、名称 Iotek 751 40 0の下にExxon Corporationから入手できるアクリル酸ベース軟イオノマーの新しく開発された品等は、同じまたはより軟らかい硬度で、既知の硬軟イオノマー混合物によって製造されるゴルフボールカバーより高いC. O. R値を示すものを製造するのに、前記の硬いイオノマーと組合せる場合、効果的であることを見出した。これに関し、Iotek 7510は、技術で知られているメタアクリル酸ベース軟イオノマー

(例えば、米国特許第4,884,814号で公開されているSurlyn 8625とSurlyn 8629との組合せ)と比較した場合、Iotak 7520樹脂に 50

よりつくり出される有利さ(即ち、改良されたフロー、等しい硬度での、より高いC. O. R. 値、増大された透明さなど)を持っている。

【0072】加うるに、Iotek 7510はIotek 7520と比較して、Iotek 7510のより高い硬度と中和度とにより、同じ軟度/硬度においてやや高いC. O. R. を産み出す。同様にIotek 7510はIotek 7520よりもやや高い堅さにより低い流動度とのために、よりよい離型性(金型空洞からの)をもたらす。このことは軟らかいカバーボールが金型中での付着そして続いての、ロックアウトからのピンマークの打印でのより低い収率を持つ傾向がある場合、製造には重要なことである。

【0073】Exxonによると、Iotek 7510はIotek 7520と同様な化学組成(即ち、エチレンとアクリル酸とアクリル酸メチルとのターポリマーの亜鉛塩)であるが、より多く中和されている。FTIR分析に基づけば、Iotek 7520は約30~40%が中和され、Iotek 7510は約40~60%が中和されていると評価される。Iotek 7510の典型的性状をIotek 7520のそれと比較して次に掲げる。

【0074】

* * 【表9】

Iotek 7520との比較でのIotek 7510の物理的性状

	<u>IOTEK 7520</u>	<u>IOTEK 7510</u>
MI, g/10min	2.0	0.8
密度, g/cc	0.96	0.97
融点, °F	151	149
ヒカー軟化点, °F	108	109
曲げ率, psi	3800	5300
引張り強さ, psi	1450	1750
伸び, %	760	690
硬度, Shore D	32	35

【0075】硬/軟イオノマー混合物を外側カバー層に用いる時、相対的組合わせが硬イオノマー約90~10%と軟イオノマー10~90%との範囲にある場合により結果が得られると決められた。その結果は硬イオノマー約75~25%と軟イオノマー25~75%との範囲を調節することにより改良される。硬イオノマー約60~90%と軟イオノマー40~60%との相対的範囲でよりよい結果が示されさえる。

【0076】カバー組成物中に用いてもよい特定の処方
は米国特許第5,120,791号および第4,884,814号中に述べた実施例中に包含されている。本※

※発明は如何なる点でもこの実施例には限定されない。

【0077】更に、別の態様においては外側カバー層処方にポリエステルポリウレタン例えばB. F. Goodrich CompanyのEstane™ポリエステルポリウレタンX-4517を含む軟らかい、低モジュラス非イオノマー熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。B. F. GoodrichによればEstane™X-4517は次の性状を持つ。

【0078】

【表10】

Estane™ X-4517の性状

引張り	1430
100%	815
200%	1024
300%	1193
伸び	641
ヤング率	1826
硬度A/D	88/39
反発	59
水への溶解性	不溶性
溶融加工温度	>350°F (>177°C)
比重 (H ₂ O=1)	1.1-1.3

【0079】他の軟らかく、比較的低モジュラスの非イオノマー熱可塑性エラストマーも、その非イオノマー熱可塑性エラストマーが高酸イオノマー樹脂組成物が産む増大した、トラベル距離特性に不利の影響をすることなく、所望の競技性と耐久特性とをもたらし限り、外側カバー層を製造するのに用いてもよい。これらには、熱可塑性ポリウレタン例えばMobay Chemical Co. からのTexin熱可塑性ポリウレタンとD 50

ow Chemical Co. からのPellethane熱可塑性ポリウレタン、イオノマー/ゴムk混合物例えばSpaldingの米国特許第4986,545号と第5,098,105号と第5,187,013号におけるもの、およびDuPontからのHytelポリエステルエラストマーとElf Atochem S. A. からのおPebaxポリエステルアミドが、これには限定されないが、含まれる。」

【0080】本発明に従うゴルフボールの調製においては、硬い内側カバー層が球心（好ましくは固体球心）のまわりに成形（押出し成形または圧縮成形により）される。比較的軟らかい外側層はその内側層の上に成形される。

【0081】在来の固体球心は、その直径が約1.495～1.575 inの範囲であることが出来るが、約1.545 inである。在来の固体球心は、典型的には、高いcis含有量のポリブタジエンと α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩、例えばモノーまたはジ-アクリルまたはメタアクリル酸亜鉛とを含む未硬化または僅かに硬化されたエラストマー組成物のスラグ（Slug）から圧縮成形される。球心においてより高い反発係数を得るため、製造業者は充填材例えば少量の金属酸化物例えば酸化亜鉛を含めてもよい。加うるに、所望の係数を達成するのに必要な量より多量の金属酸化物を、仕上げたボールがU. S. G. A. の重量上限1.620オンスにより近づけるように球心重量を増加させるために、在来の球心中にしばしば包含させる。他の材料を、相溶性のあるゴムまたはイオノマーおよび低分子量脂肪酸例えばステアリン酸を含む球心組成物中に用いてもよい。熱と圧力との適用に際して、複雑な硬化橋かけ反応が起るように、遊離基開始剤例えば過酸化物を球心組成物に混合する。

【0082】球心上に成形される内側カバー層は厚さ約0.100～0.010 in、好ましくは約0.0375 inである。外側カバー層は厚さ約0.010～0.050 in、好ましくは約0.0300 inである。球心と内側カバー層と外側カバー層とが一緒に組合わせて全米ゴルフ協会規則により許されている最小直径1.680 inまたはそれ以上の直径を持ち、重量が約1.620オンスであるボールを形成する。

【0083】本発明のカバー組成物（内側および外側カバー層共）には、染料（例えばWhitaker, Clark and Daniels of South Plainsfield, N. J., により販売されているUltramarine Blue）（米国特許第4,679,795号参照）と、顔料例えば二酸化チタンと酸化亜鉛と硫酸バリウムと硫酸亜鉛とUV吸収剤と酸化防止剤と、帯電防止剤と、安定剤とを含む付加的な材料を添加してもよい。その上本発明のカバー組成物はまた柔軟化剤例えば可塑材、加工助財など、および強化剤例えばガラス繊維と無機充填剤を、そのゴルフボールカバーによりもたらされる所望の性状が傷付けられない限り、含有していてもよい。

【0084】本発明の種々なカバー組成物層は在来の溶融混合法に従って製造してもよい。外側カバー層の場合、硬い低酸アイオノマー樹脂と軟らかい低酸樹脂の混合物を用いる時、成形に先立って、硬いアイオノマー樹脂を、軟らかいアイオノマー樹脂と所望の添加物を含有

するマスターバッチと、Banbury混合機、ツーロールミル（two-roll mill）あるいは押出機中で混合する。それから、混合した組成物をスラブに形成し、成形が所望されるまでその状態に保つ。そうでなければ、ペレット状または粒状にした樹脂と着色材マスターバッチとの単純な乾燥混合物を調製し、そして直接、金型に射出する前にバレル（barrel）の混合部中で均一化がおこる射出成形機に入れてもよい。もし必要ならば、その上添加物例えば無機充填材などを成形工程開始前に添加し、均一に混合してもよい。同様な方法が、内側カバー層製造に用いられる高酸アイオノマー樹脂組成物を作るにも用いられる。

【0085】本発明のゴルフボールはゴルフボール技術で現在周知の成形法で製造できる。特にゴルフボールは糸巻きまたは固体成形球心のまわりに内側カバー層を射出成形または圧縮成形し、直径1.50～1.67 in、好ましくは約1.620 inを持つ中間ゴルフボールを製造することができる。続いて、外側層をその内側層上に成形して、直径1.680 inまたはそれ以上をもつゴルフボールを製造する。本発明においては固体球心または糸巻き球心何れでも用いることができるが、より低い原価と優れた性能との結果として、固体成形球が糸巻き球心より好ましい。

【0086】圧縮成形においては、内側カバー組成物を、所望の内側カバーの厚さをもつ金型の中の球心のまわりにある、滑らかな表面の半球殻に、約380～450° Fで射出して形成し、一体の中間ボールを形成するようその殻と一緒に溶融するため、200～300° Fで約2～10分間圧縮成形にかけ、次いで50～70° Fで約2～7分間冷却する。加うるに中間ボールは、内側カバー層がしばらく金型温度50～100° Fにある中間ボール金型の中央に置かれた球心のまわりに直接射出する射出成形で製造されてもよい。続いて外側カバー層を同様な圧縮または射出成形技術により球心および内側層の周りに成形させて直径1.680 inまたはそれ以上のディンプル（dimple）のついたゴルフボールを形成する。

【0087】成形後、製造したゴルフボールは米国特許第4,911,451号に公開しているように、種々な加工段階例えば磨き、塗装およびマークづけをうけてもよい。

【0088】高酸アイオノマー樹脂内側層と相対的に軟らかい低曲げ率の外側層とから製造されている得られたゴルフボールは、望ましい反発係数と耐久性とを与えると共に、一方同時に先行技術の軟らかいバラタゴムおよびバラタゴム様カバーに付随する感触とスピン特性とを示す改良された多重層ゴルフボールを与える。

【0089】本発明を更に次の実施例により説明するが、そこでは特定成分の部は重量部である。本発明はその実施例には限定されないこと、発明にはその精神と範

10

20

30

40

50

囲とから逸脱することなく種々な変化と変更とがなされることを理解されるべきである。

【0090】

【実施例】 幾つかの中間ボール（内側カバー付き球心）を前記の在来の成形方法で調製する。内側カバー組成物は、内側カバーが壁厚約0.0675inを持つよう36.5gの重さで、1.545in直径の球心の周りに、全体ボールが直径約1.680inであるように成形した。

*

*【0091】 実施例に用いた球心は次の成分、高cis-ポリブタジエン、ジアクリル酸亜鉛、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、過酸化合物、炭酸カルシウムなどから成る。その成形球心はRichle圧縮約60とC. O. R. 値約0.800とを示す。成形球心の代表的処方

次に示す。

【0092】

【表11】

材 料	重 量
BR-1220 (高Cis-ポリブタジエン)	70.70
Taktene220 (高Cis-ポリブタジエン)	29.30
React Rite ZDA (ジアクリル酸亜鉛)	31.14
酸化亜鉛	6.23
ステアリン酸亜鉛	20.15
石灰石	17.58
摩砕フラッシュ (20-40メッシュ)	20.15
青色マスターバッチ Luperco 231XL	.012
またはTrigonox 29/40	.89
Papi 94	.50

青色マスターバッチは内部同定目的のためにのみ用いられている
未知の組成物からなり、物理的性状に影響はない。

【0093】 中間ボールを作るために用いられる、ここで組成物A-Eと命名された内側カバー組成物は以下の表12に述べられている。得られた成形中間ボールは個別に圧縮(Riehle)とC. O. R. とショアーC硬度とスピン速度と耐切損性とを測定するために試験された。これらの結果もまた以下の表12に述べられている。

【0094】 これらの実施例のデータは各実施例に就いて製造した12個の中間ボールの平均である。性状は次のパラメーターに従って測定された。

【0095】 反発係数(C. O. R.) は得られたゴルフボールを空気砲で砲口から12ftに置かれた鋼板に対し速度125ft/secで発射して測定する。それから、はね返り速度を測定する。そのはね返り速度を往き速度で割って反発係数を与える。

【0096】 ショア硬度はASTM試験2240に従って測定する。

【0097】 耐切損性は次の方法に従って測定した。ゴルフボールを135ft/secでピッチングウェッジの前縁に向かって発射する。その場合前縁半径は1/32inであり、ロフト角は51度であり、ソール半径は2.5inであり、はね返り角は7度である。

【0098】 ここで試験したボールの耐切損性は1~5の尺度で評価した。1は完全にカバーを通して球心まで抜がっている切損である。2は完全にカバーを通して抜がっていないが表面が破れている切損である。3はカバー表面は破れていないが永続的なへこみを残している。4は永続的であるほんの僅かのしわを残すが3ほどひどくない。5は如何なる種類の可視的へこみあるいは損傷も完全に現れていない。

【0099】 ゴルフボールのスピン速度は得られたゴルフボールをピッチングウェッジまたは9番アイアンで打って測定し、その場合クラブヘッド速度は約105ft/secであり、ボールは初速約110~115ft/sec、角度26~34度で発射される。スピン速度は飛行中のボールの回転を停止動作(stop action) ストロボ写真を用いて観察することにより測定した。

【0100】 初速とはU. S. G. A. により規定された試験に従い、ハンマー速度143.8ft/secで打った場合のボールの速度である。

【0101】 後で触れるように組成物AとBとCとは高酸アイオノマー樹脂を含み、組成物Bは更にステアリン酸亜鉛を含んでいる。組成物Dは米国特許第4,43

1, 193号で用いた内側層（即ちSurlyn 1605）である。組成物Eは硬い低酸アイオノマー樹脂を与える。

【0102】表12のボールの製造と試験とを背後の目*

* 的は本発明の多重層ゴルフボールとの、性状における後での比較を提供するのにある。

【0103】

【表12】

成形中間ゴルフボール					
内側カバー組成物の成分	A	B	C	D	E
Iotek 959	50	50	--	--	--
Iotek 960	50	50	--	--	--
ステアリン亜鉛	--	50	--	--	--
Surlyn 8162	--	--	75	--	--
Surlyn 8422	--	--	25	--	--
Surlyn 1605	--	--	--	100	--
Iotek 7030	--	--	--	--	50
Iotek 8000	--	--	--	--	50
成形中間ボールの性状					
圧縮	58	58	60	63	62
C. O. R.	. 811	. 810	. 807	. 793	. 801
Shore C 硬度	98	98	97	96	96
スピン速度 (R. P. M.)	7, 367	6, 250	7, 903	8, 337	7, 956
耐切損性	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

【0104】上記表12中に示すごとく、高酸アイオノマー樹脂内側カバー層（成形中間ボールA-C）はボールDとEとの低酸アイオノマーベース内側カバー層より小さいスピン速度を持ち、実質的に高い弾性特性を示している。

【0105】それから本発明に従う多重層ゴルフボールを製造した。特に、表12からの中間ゴルフボール製造に用いた内側カバー組成物を、固体球心の上に厚さ約0.0375inに成形し内側層を形成させた。その内側層のついた固体球心の直径は約1.620inである。別に、表12の中間ゴルフボールを心なし研削盤を用いて直径1.620inの寸法まで研削し0.0375inの内側カバー層をつくった。

【0106】寸法1.620inは種々な寸法（1.600"と1.610"と1.620"と1.630"と1.640"）の中間（内側層付き球心）ボールに外側カバー層を成形した後に測定した。1.620"は好適な軟らかい外側層材料を用いて容易に成形することがで

きるほぼ最大の“中間”ボール（即ち内側層付き球心）であると決められた。ここでの目標はより高価な外側材料の原価を最小にし乍ら、所望の競技特性を達成するのに必要なだけの薄さの外側層を用いることにある。しかし、より大きい直径の最終ゴルフボールに就いておおよび／またはカバーを圧縮成形した場合、より薄いカバーを実現出来る。

【0107】前記のことを留意し、外側カバー層組成物を在来の混合技術に従い一緒に混合する。実施例のこの部分のために用いられる外側層組成物相対的に軟らかいカバー組成物例えば米国特許第5,120,791号に掲げたものである。そのような軟カバー組成物の例は本発明者により“TE-90”と命名されている45%軟／55%硬低酸アイオノマー混合物である。TE-90組成物は次の通りである。

【0108】

【表13】

外側カバー層組成物 TE-90

Iotek 8000	22.7 weight %
Iotek 7030	22.7 weight %
Iotek 7520	45.0 weight %
White MB ¹	9.6 weight %

¹ White MB は約23.77wt%のTiO₂と0.22wt%
Uvitex OB と0.03wt% Santonox R と0.05wt%
Ultramarine と 75.85wt% Iotek 7030 とより成る。

【0109】前記の外側組成物を、組成物A-Dの中の1つ付き球心を包含する直径1.620中間球のおののの上にそれぞれ成形する。加うるに比較の目的で第4, 431, 193号特許のカバー組成物SurlynTM1855 (新SurlynTM9020)を組成物Dの内側層(第4, 431, 193号特許の中間ボール標本)のまわりに成形する。外側層TE-90を約0.0*20

*30inの厚さに成形し、直径約1.680のゴルフボールを製造する。得られたボール(各実施例についてボール12個)を試験し、その種々な性状を表14に述べてある。

【0100】
【表14】

仕上りボール

成分	1	2	3	4	5
内側カバー組成物	A	B	C	D	D
外側カバー組成物	TE-90	TE-90	TE-90	TE-90	Surlyn TM 9020
<u>成形仕上りボールの性状</u>					
圧縮	63	63	69	70	61
C. O. R.	.784	.778	.780	.770	.757
Shore C硬度	88	88	88	88	89
スピン(R. P. M.)	8,825	8,854	8,814	8,990	8,846
耐切損性	3-4	3-4	3-4	3-4	1-2

【0111】仕上がりボール1-4で示されるように、内側カバー層中に高酸アイオノマー樹脂を、外側カバー層中に硬/軟低酸アイオノマー樹脂を用いて多重層カバーを作ることにより、表12の単一層カバーよりも高い圧縮と増大したスピン速度とが認められる。加うるにC. O. R. とショアーC硬度とは共に表12のそれぞれの単一層カバーより減少している。このことは内側層中に高酸アイオノマー樹脂を含有する多重層ボール(即ち仕上りボール1-5)に関しても特に真実である。加うるに先行技術ボール5(即ち第4, 431, 193号特許)を除いては、耐切損性は良好であるが、やや低下している。前記の第4, 431, 193号特許の先行技術ボールは本発明のボールと比較して耐久性(並びに弾性)で実質的に見劣りがする。

【0112】更に、内側カバー材料として高酸アイオノ

マー樹脂の使用は仕上りボールの総合的距離特性においての実質的な増大をもたらしていることが示されている。これに関し、ボール1-3の高酸アイオノマー樹脂内側カバーはC. O. R. において、ボール4の低酸アイオノマー樹脂内側カバーより約10ポイントの増大を、先行技術ボール5より約25ポイントの増大をもたらしている。C. O. R. における3~6ポイントの増大は距離において約1ヤードの平均的増大となる故に、このような改良は意義があると思われる。

【0113】幾つかの他の外側層処方物を調製し、それを球心と内側カバー層組合わせ物のまわりにおのの直径約1.68inを持つボールが形成されるように成形して試験した。まず、B. F. Goodrich EstaneTMX-4517ポリエステルポリウレタンを、内側層カバー処方物により成形されている球心のまわり

に成形する。DuPont SurllynTM9020を既に内側層Dで成形されている球心のまわりに成形する。同様な性状試験をこれらのゴルフボールについて行*

*い、その結果を表15中に述べる。

【0114】

【表15】

仕上りボール

成分	6	7
内側カバー組成物	A	D
外側カバー組成物	Estane TM	Surllyn TM 9020

成形仕上りボールの性状

圧縮	67	61
C. O. R.	.774	.757
Shore C硬度	74	89
スピン (R. P. M.)	10,061	8,846
耐切損性	3-4	1-2

【0115】内側層処方物DとSurllynTM9020とを包含するボールは米国特許題4, 431, 193号中のボールと同一であるとみなされる。示されているように、その例は見劣りする耐切損性と低C. O. R. とにみまわれているが、比較的高い軟らかさとスピン速度とを与えている。このボールは今日の水準では受け入れられない。

【0116】EstaneTMX-4517ポリエステルポリウレタンに関しては、スピン速度におけるTE-90以上の有意の増大が、圧縮の増大と共に示される。しかし、C. O. R. とショアーC値は低下するが、耐切損性は同じのままである。更にEstaneTMX-4517ポリエステルポリウレタンとSurllynTM9020とは共にそのように薄い部分中へ成形するのが比較的困難である。

【0117】本発明を好ましい態様について説明した。明らかに、先の詳細説明を読み、理解すると、他の人に

は、修正と変更とが思い浮かぶであろう。本発明は、修正と変更とが添付の請求事項またはそれと同等のものとの範囲内にある限り、それら修正と変更とのすべてを含んでいるものと解釈されるものとする。

【図面の簡単な説明】

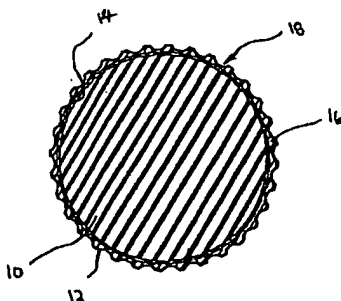
【図1】球心10と、内側層14とディンプル18をもつ外側層16とから成るカバー12とを説明する、本発明を実施するゴルフボールの断面図である。

【図2】球心10と、内側層14とディンプル18をもつ外側層16とから作られているカバー12を持つ、本発明のゴルフボールの直径方向断面図である。

【符号の説明】

10	球心
12	カバー
14	内側層
16	外側層
18	ディンプル

【図1】



【図2】

